

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 10/36

(11) 공개번호 특2003-0075132
(43) 공개일자 2003년09월22일

(21) 출원번호 10-2002-0056171
(22) 출원일자 2002년09월16일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00142777 2002년05월17일 일본(JP)

(71) 출원인 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고

(72) 발명자 아라마타미키오
일본군마켄안나카시이소베2쵸메13반1고신에쓰가가꾸고교가부시끼가이샤군마지교쇼내
미야와키사토루
일본군마켄안나카시이소베2쵸메13반1고신에쓰가가꾸고교가부시끼가이샤군마지교쇼내
우에노스스무
일본군마켄안나카시이소베2쵸메13반1고신에쓰가가꾸고교가부시끼가이샤군마지교쇼내
후쿠오카히로후미
일본군마켄안나카시이소베2쵸메13반1고신에쓰가가꾸고교가부시끼가이샤군마지교쇼내
모마이가즈마
일본군마켄안나카시이소베2쵸메13반1고신에쓰가가꾸고교가부시끼가이샤군마지교쇼내
(74) 대리인 정진상
박종혁

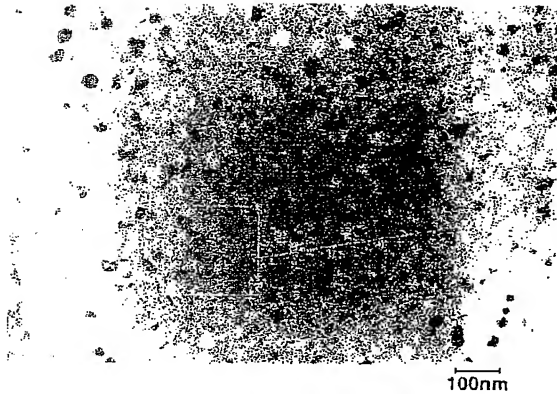
심사청구 : 없음

(54) 도전성 규소 복합체, 그 제조 방법 및 비수 전해질 2차전지용 음극재료

요약

규소의 미세결정이 이산화규소에 분산되어 있는 구조의 입자들이 그 표면에 탄소로 피복되어 있는 도전성 규소 복합체는 비수 전해질 2차 전지에 음극재료로서 사용될 때 만족스러운 사이클 성능을 제공한다.

대표도



발명이

규소, 미세결정, 규소 복합체, 비수 전해질, 2차 전지, 음극재료.

발명이

도면의 간단한 설명

도 1은 원료 산화규소 분말의 메탄 가스에서의 열 CVD로부터 결과된 원료 산화규소 분말과 도전성 규소 복합체의 고체상태 ^{29}Si -NMR 차트이다.

도 2a 및 도 2b는 각각 원료 산화규소 분말과 도전성 규소 복합체의 X-선 회절($\text{Cu-K}\alpha$) 차트이다.

도 3은 도전성 규소 복합체 입자의 TEM 전자현미경사진이고, 도 3a는 외관을 나타내고, 도 3b는 입자 표면부를 나타낸다.

도 4는 도전성 규소 복합체의 라만 스펙트럼을 예시한다.

도 5a는 도전성 규소 복합체 입자의 내부의 TEM 전자현미경사진이고, 도 5b는 그 일부의 확대 전자현미경사진이다.

도 6은 실시예 6에서 사용된 배치식 유동층 반응로 장치를 예시하는 개략도이다.

도 7은 실시예 10에서 사용된 회전로를 예시하는 개략도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬 이온 2차 전지에서 음극 활성물질로서 유용한 도전성을 부여한 규소 복합체 분말, 그 제조 방법 및 비수(非水) 전해질 2차 전지용 음극재료에 관련된다.

발명의 배경

근래, 휴대용의 전자 기기 및 통신 기기의 현저한 발전에 수반하여, 경제성과 기기의 소형화 및 경량화의 관점으로부터 고 에너지 밀도를 갖는 2차 전지가 강하게 요망되고 있다. 이러한 2차 전지의 용량을 증가시키기 위한 종래기술의 공지된 시도들은, 음극 재료로서 V, Si, B, Zr, Sn 등의 산화물 및 그것들의 복합 산화물을 이용한 방법 (USP 5,478,6

71에 대응하는 JP-A 5-174818, JP-A 6-60867), 용탕 급냉시킨 금속 산화물을 이용한 방법 (JP-A 10-294112), 산화규소를 이용한 방법 (USP 5,395,711에 대응하는 일본 특허 No.2,997,741), 그리고 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 또는 $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ 를 이용한 방법 (USP 6,066,414에 대응하는 JP-A 11-102705)을 포함한다. 또한, 음극재료에 도전성을 부여할 목적으로, SiO 를 흑연과 기계적인 합금 후, 탄화 처리하는 방법 (EP 1,032,062에 대응하는 JP-A 2000-243396), Si 입자 표면을 화학 증착법에 의하여 탄소층을 피복하는 방법 (USP 6,383,686에 대응하는 JP-A 2000-215887), 그리고 산화규소 입자의 표면을 화학증착에 의해 탄소 층으로 피복하는 방법 (JP-A 2002-42806)이 공지되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이들 종래 기술의 방법들은 2차 전지의 충/방전 용량 및 에너지 밀도를 증가시키는데 성공적이지만, 부분적으로 사이클 성능이 불충분하기 때문에 시장의 요구 특성에는 불충분하다. 에너지 밀도의 더욱 향상에 대한 요구가 있다.

특히, 일본 특허 No.2,997,741은 리튬 이온 2차 전지에서 음극재료로서 산화규소를 사용하는 고 용량의 전극을 기술한다. 본 발명자들이 경험적으로 확인한 한에 있어서는, 이 전지의 성능은 첫회 충/방전시에 있어서 불가역 용량이 크고, 사이클 성능이 실용 레벨에 이르고 있지 못하여, 아직도 만족스럽지 못하다. 음극재료에 도전성을 부여하는 기술에 대해서, JP-A 2000-243396은 고체와 고체의 융착으로 인해, 균일한 탄소 피막이 형성되지 않기 때문에 불충분한 도전성을 제공한다. JP-A 2000-215887은 균일한 탄소 피막을 형성하는데 성공적이지만, 규소를 기재로 한 음극재료는 리튬 이온의 흡착 및 탈착시의 팽창 및 수축이 너무나도 크고, 그 결과, 실용에 견딜수 있지 못하다. 동시에, 사이클 성능이 저하되거나, 사이클 성능 저하를 방지하기 위해 충/방전 양이 제한되어야 한다. JP-A 2002-42806에서는, 사이클 성능의 개선이 확인가능하나, 규소 미세결정의 석출, 탄소 피복의 불충분한 구조 및 탄소 피복의 기재와의 불충분한 융합 때문에 충/방전 사이클의 반복과 함께 용량이 점차적으로 감소하고 일정한 수의 사이클 후 급격히 떨어지게 된다. 이 음극재료는 여전히 2차 전지용으로 불충분하다.

발명의 개요

본 발명의 목적은 개선된 사이클 성능을 갖는 리튬 이온 2차 전지음극을 제조할 수 있는 도전성 규소 복합체, 그 제조 방법 및 비수 전해질 2차 전지용 음극재료를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자는 개선된 사이클 성능을 갖는 비수 전해질 2차 전지용 음극재료로서 효과적인 도전성 규소 복합체를 개발하였다.

앞서 기술한 바와 같이, 높은 충/방전 용량을 갖는 전극재료의 개발이 큰 관심사이고, 많은 엔지니어들이 연구에 종사하였다. 이런 상황하에, 규소 및 무정형 산화규소(SiO_x)는 그것들이 고 용량이기 때문에 리튬이온 2차 전지 음극 활성물질로서 크게 주목을 끌었다. 그러나, 그것들은 충/방전 사이클의 반복시 상당한 열화를 당하고(즉, 불량한 사이클 성능) 낮은 초기 효율을 갖기 때문에 대부분 실용적인 수준에 이르지 못하였다. 이 관점으로부터, 개선된 사이클 성능 및 초기 효율을 향한 연구를 한 결과 본 발명자는 산화규소 분말이 그것을 화학증착(CVD)을 시킴으로써 종래 기술보다 성능이 상당히 개선된다는 것을 발견하였다. 그러나, 여전히 장기 안정성과 초기 효율의 더 이상의 개선의 필요가 있다.

CVD 처리된 산화규소를 리튬이온 2차 전지에서 음극 활성물질로서 사용할 때 수 많은 충/방전 사이클 후에 충/방전 용량의 급격한 강하가 일어나는 이유를 알기 위해, 본 발명자는 CVD 처리된 산화규소의 구조를 연구하였다. 다량의 리튬의 흡장 및 방출시 큰 부피 변화가 일어나고, 이로써 입자들이 파괴된다는 것이 발견되었다. 원래 낮은 도전성을 갖는 규소 또는 규소 화합물은 리튬의 흡장에 의해 부피 팽창을 당하여, 전극 자체의 도전율이 낮아진다. 그 결과, 집전성이 낮아져 전극내의 리튬이온의 이동이 방해받고 사이클 성능 및 효율의 손실이 발생한다.

이들 발견에 기초하여, 본 발명자는 안정한 표면 도전성을 갖는 것 뿐만 아니라 리튬의 흡장 및 방출과 관련된 부피 변화에 대해서도 안정한 구조에 대해 연구하였다. 비활성의 강고한 물질, 예를 들어서 이산화규소에 규소의 미세결정 또는 미립자를 분산시키고 그것들의 표면의 일부 또는 전부에 탄소를 융착함으로써 리튬이온 2차 전지 음극 활성물질의 상기한 문제가 극복되고 안정된 높은 충/방전 용량 및 충/방전 사이클의 상당히 개선된 성능 및 효율을 갖는 도전성 규소 복합체가 얻어짐을 발견하였다. 즉, 규소 화합물, 전형적으로 이산화규소에 규소의 미세결정 및/또는 미립자를 미세하게 분산시키고, 복합체의 표면을 탄소로 피복하여 탄소가 표면의 일부 또는 전부에 융착하도록 함으로써 유리한 결과가 얻어진다.

제 1의 관점에서, 본 발명은 규소의 미세결정이 규소 화합물에 분산되어 있는 구조의 입자들이 그것들의 표면이 탄소

로 피복되어 있는 도전성 규소 복합체를 제공한다.

바람직한 구체예에서, 규소의 미세결정이 규소 화합물에 분산되어 있는 구조의 입자들은 0.01 내지 30 μ m의 평균 입도, 0.5 내지 20m²/g의 BET 비표면적 및 3 내지 70중량%의 탄소부착량을 갖는다. 바람직하게는, 미세결정은 1 내지 500nm의 크기를 가지며, 규소 화합물은 이산화규소이고, 입자 표면은 적어도 부분적으로 탄소와 융착되어 있다. 또한 바람직하게는, x-선 회절분석에 의해 분석할 때, Si(111)에 기인하는 회절 피크가 관찰되고, 규소 미세결정은 Scherrer 법의 회절 피크의 반폭으로부터 구한 바 1 내지 500 nm의 크기를 가지며, 탄소 부착량이 규소 복합체의 5 내지 70중량%이다. 도전성 규소 복합체는 바람직하게는 수산화 알칼리 용액과의 반응시 수소 가스를 발생시킬 수 있는 0가의 규소를 1 내지 35 중량% 함유한다. 더욱 바람직하게는, 라만 분광학에서 라만 이동이 1580cm⁻¹ 근처의 흑연 구조 고유의 스펙트럼을 제공한다.

제 2의 관점에서, 본 발명은 상기 정의된 도전성 규소 복합체의 제조방법을 제공한다. 한가지 방법은 900 내지 1,400℃의 온도에서 산화규소를 유기물 가스 및/또는 증기와 불균화 반응시키고 동시에 화학증착을 실행하는 단계들을 수반한다. 전형적으로, 산화규소는 일반식: SiO_x (여기서 1≤x<1.6)으로 표시되고 0.01 내지 30 μ m의 평균 입도, 0.1 내지 30m²/g의 BET 비표면적을 갖는 입자의 형태를 취한다.

또 다른 방법은 800 내지 1,400℃의 온도에서 성분의 유기물 가스 및/또는 증기와 화학증착을 실행하는 단계를 수반하고, 성분은 900 내지 1,400℃의 온도에서 비활성 분위기에서 산화규소를 열처리하여 불균화 반응시킴으로써 얻은 규소 복합체, 규소 미립자를 졸-겔법에 의해 이산화규소로 피복함으로써 얻은 복합체, 규소 미세분말을 미세하게 분할된 실리카 및 물의 도움으로 규소 미세 분말을 응집하고 소결함으로써 얻은 복합체, 그리고 규소 및 그것의 부분 산화물 및 질화물을 800 내지 1,400℃의 온도에서 비활성 기류에서 가열함으로써 얻은 생성물중에서 선택된다.

또 다른 방법은 산화규소를 500 내지 1,200℃의 온도에서 유기물 가스 및/또는 증기와 사전에 화학증착시키고 결과된 생성물을 900 내지 1,400℃에서 비활성 분위기에서 열처리하여 불균화 반응시키는 단계들을 수반한다.

이 경우에, 반응은 바람직하게는 유동층 반응로, 회전로, 수직 이동층 반응로, 터널로, 배치로 및 로터리 킬른으로부터 선택된 반응장치에서 행해진다.

제 3의 관점에서, 본 발명은 상기 정의된 도전성 규소 복합체 또는 상기 정의된 도전성 규소 복합체와 1 내지 60중량%의 도전체의 혼합물을 포함하며, 혼합물은 총 탄소 함유량이 25 내지 90중량%인 비수 전해질 2차 전지용 음극재료를 제공한다.

바람직한 구체예의 설명

리튬이온 2차 전지용 음극 활성물질로서 사용할 때, 규소 기재 물질은 현재 주류를 이루는 음극 활성물질인 흑연 기재 물질보다 수배의 높은 충/방전 용량을 갖는다. 그러나, 그것들은 반복된 충/방전 사이클 후 실질적인 성능 강하를 겪는다. 본 발명은 규소기재 물질의 개선된 사이클 성능 및 효율을 갖는 도전성 규소 복합체에 속한다. 본 발명의 도전성 규소 복합체는 규소의 미세결정이 규소 화합물, 바람직하게는 이산화규소에 분산되어 있는 구조를 갖는 입자의 형태이다. 입자들의 표면은 탄소에 피복되어 바람직하게는 입자 표면들이 탄소에 적어도 부분적으로 융착되어 있도록 한다.

여기서 사용된 용어 융착된 은 박층 배치의 탄소 층과 내부 규소 복합체 사이에 탄소와 규소가 공존하고, 탄소와 규소가 계면에서 함께 용융결합되어 있는 것을 의미한다. 융합 상태는 TEM하에 관찰된다(도 3 참조).

바람직하게는, 본 발명의 도전성 규소 복합체는 다음의 특징들을 만족한다.

(i) 반대 음극으로서 구리를 사용하여 x-선 회절 (Cu-K α)에 의해 분석시 Si(111)에 기인하는 회절 피크가 2 θ = 28.4°를 중심으로 하는 것이 관찰되고 규소 미세결정은 회절 피크의 넓이를 토대로 Scherrer 식에 의해 구한 바, 바람직하게는 1 내지 500nm, 더 바람직하게는 2 내지 200nm, 특히 2 내지 20nm의 크기를 갖는다. 1nm 미만의 크기를 갖는 규소 미세결정은 낮은 충/방전 용량을 가져올 수 있다. 500nm를 넘는 크기로는 충/방전의 동안에 실질적인 팽창 및 수축이 일어날 수도 있고 불량한 사이클 성능을 초래한다. 규소 미세결정의 크기는 TEM 전자현미경사진을 사용하여 측정됨이 주목된다.

(ii) 고체상태 NMR (²⁹Si-DDMAS)에 의해 분석시, 대략 -110ppm을 중심으로 하는 이산화규소의 넓은 피크와 -84ppm 근처의 Si 다이아몬드 결정의 피크 특징이 스펙트럼에서 나타난다. 이 스펙트럼은 통상의 산화규소(SiO_x 여기서 x= 1.0+ α)의 것과 전혀 다르고 구조 자체가 후자와 명백히 다르다는 것을 가리킨다. 규소결정이 무정형 이산화규소에 분산되어 있다는 것이 투과 전자현미경사진(TEM)하에 관찰하여 확인된다.

(iii) 리튬이온 2차 전지음극에서 리튬이온의 흡장 및 방출을 할 수 있는 0가의 규소는 탄화규소 미세 분말에서 유리 규소를 측정하는 방법인 ISO DIS 9286에 따라 수산화 알칼리와 반응시 발생된 수소가스의 양으로서 결정될 수 있다. 도전성 규소 복합체는 발생된 수소가스의 양으로 계산한 바, 적어도 1중량%, 바람직하게는 적어도 5중량%, 더 바람직하게는 적어도 10중량%, 더욱더 바람직하게는 적어도 20중량%이고 35중량%까지, 더 바람직하게는 30중량%까지의 0가 규소를 함유한다. 1중량% 미만의 0가 규소 함유량은 더 적은 양의 Li흡장/방출 활성물질을 가리키고 감소된 충/방전 용량을 갖는 리튬이온 2차 전지를 가져온다. 반면에, 35중량%보다 많은 0가 규소 함유량은 만족스러운 충/방전 용량을 갖는 리튬이온 2차 전지를 보장할 수 있으나, 충/방전 사이클의 동안에 전극의 증가된 팽창 및 수축을 허용하여, 궁극적으로 사이클 성능을 떨어뜨린다.

(iv) TEM하에 입자 표면부의 관찰은 탄소들이 도전율의 향상을 돕는 박층 배치로 되어 있고, 내부 탄소가 이산화규소에 용해된 상태에 있는데 이것은 탄소층이 분리되는 것을 방지하고 안정한 도전율을 보장한다.

(v) 라만 분광학상에서, 흑연에 기인하는 스펙트럼은 1580cm^{-1} 근처에서 나타나는데, 탄소의 일부 또는 전부가 흑연 구조를 갖는다는 것을 가리킨다.

본 발명의 도전성 규소 복합체 분말은 바람직하게는 적어도 $0.01\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 적어도 $0.1\mu\text{m}$, 더욱더 바람직하게는 적어도 $0.2\mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 적어도 $0.3\mu\text{m}$ 이고, $30\mu\text{m}$ 까지, 더 바람직하게는 $20\mu\text{m}$ 까지, 더욱더 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 까지의 평균 입도를 갖는다. 너무 작은 평균 입도는 너무 낮은 부피밀도를 가져올 수 있고, 따라서 단위부피당 충/방전 용량의 저하를 가져올 수 있다. 반면에, 너무 높은 평균 입도는 전극 막을 제조하기가 어렵게 만들고 제조하였을지라도 집전 기로부터 박리되기 쉽다. 평균 입도는 레이저광 회절법에 의한 입도분포의 측정시의 중량평균 입경 D_{50} (누적중량 또는 메디안 직경으로 50중량%의 입경)으로 구해짐이 주목된다.

또한 바람직하게는, 도전성 규소 복합체 분말은 0.5 내지 $20\text{m}^2/\text{g}$, 특히 1 내지 $10\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는다. $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 미만의 표면적을 갖는 입자들은 낮은 표면활성을 가져 전극제조에서 사용된 결합체가 낮은 접착력으로 거기에 접착하도록 되며 궁극적으로 반복된 충/방전 사이클 후 사이클 성능의 저하를 초래한다. 반면에, $20\text{m}^2/\text{g}$ 보다 큰 표면적을 갖는 입자들은 전극제조 동안에 다량의 용매를 흡착할 수 있고 이것은 결합력을 유지하기 위해 다량의 결합제를 첨가할 것을 요한다. 이것은 궁극적으로 도전율과 사이클 성능을 떨어뜨린다. BET 비표면적은 흡착된 N_2 가스의 양으로서 BET 1점법에 의해 측정된 표면적임이 주목된다.

바람직하게는, 도전성 규소 복합체 분말상의 피복 또는 증착된 탄소의 양은 도전성 규소 복합체 분말, 즉 입자 표면이 화학증착에 의해 도전성 피막으로 덮인 규소 복합체 분말의 중량을 기준으로 적어도 3중량%, 더 바람직하게는 적어도 5중량%, 가장 바람직하게는 적어도 10중량%이고, 70중량%까지, 더 바람직하게는 50중량%까지, 더욱더 바람직하게는 40중량%까지, 가장 바람직하게는 30중량%까지이다. 너무 작은 탄소부착량로는, 규소 복합체는 도전성이 개선되지만 리튬이온 2차 전지에 조립했을 경우에 사이클 성능이 충분하지 않은 경우가 있다. 너무 큰 탄소부착량은 너무 높은 탄소의 함유량을 나타내고, 이것은 음극 용량을 감소시킬 수가 있고, 또한 너무 낮은 벌크 밀도를 가져올 수 있고, 따라서 단위부피당 충/방전 용량의 저하를 가져올 수 있다.

도전성 규소 복합체 분말은 전기 전도율은 $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 이상, 특히 $1 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ 이상이 바람직하다. 전기 전도율이 $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 보다 작으면, 전극의 도전성이 작고, 리튬이온 2차 전지에서 음극재료로서 이용한 경우에 사이클 성능이 저하될 우려가 있다. 여기서 사용한 전기 전도율은 4 단자를 갖는 원통 모양의 셀 안에 피측정 분말을 충전하고, 이 피측정 분말에 전류를 흐르게 하고 그것을 가로지르는 전압 강하를 측정함으로써 구해진다.

이제, 본 발명의 도전성 규소 복합체의 제조 방법에 관하여 설명한다.

규소 화합물에 분산된 규소 미세결정을 갖는 구조의 입자들이 그것들의 표면에 탄소로 피복되고 바람직하게는 약 0.01 내지 $30\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 갖는 한, 어떤 원하는 방법도 본 발명의 도전성 규소 복합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 예를 들면, 이하 기술된 방법 I 내지 III이 바람직하게 사용된다.

방법 I은 일반식 SiO_x (여기서 $1 \leq x < 1.6$)을 갖는 산화규소의 분말을 원료물질로 사용하고, 유기물 가스 및/또는 증기를 함유하는 분위기에서, 900 내지 $1,400^\circ\text{C}$, 바람직하게는 1,000 내지 $1,400^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 1,050 내지 $1,300^\circ\text{C}$, 가장 바람직하게는 1,100 내지 $1,200^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리하여 원료물질로서의 산화규소 분말을 불균화 반응을 일으켜 규소 및 이산화규소의 복합체로 하고 동시에 그 표면에 화학증착을 실행하는 단계들을 수반한다.

방법 II는 유기물 가스 및/또는 증기를 함유하는 분위기에서, 800 내지 $1,400^\circ\text{C}$, 바람직하게는 900 내지 $1,300^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 1,000 내지 $1,200^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리하여 표면에 화학증착을 실행하는 단계들을 수반하며; 성분은 (a) 일반식 SiO_x (여기서 $1 \leq x < 1.6$)을 갖는 산화규소의 분말을 비활성 가스 분위기에서 900 내지 $1,400^\circ\text{C}$, 바람직하게는 1,000 내지 $1,400^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 1,100 내지 $1,300^\circ\text{C}$ 에서 사전에 열처리하여 불균화 반응시켜 얻은 규소 복합체, (b) 규소 미립자를 졸-겔 법에 의해 이산화규소로 피복함으로써 얻은 복합체, (c) 규소 미세분말을 미세

분할된 실리카(흡수 실리카 또는 침전 실리카)와 물의 도움으로 응집시키고 소결시킴으로써 얻은 복합체, 그리고 (d) 비활성 기류에서 800 내지 1,400℃의 온도에서 바람직하게는 0.1 내지 50 μm 의 입도로 분쇄된 규소 및 그것의 부분 산화물 또는 그것의 질화물을 가열함으로써 얻은 생성물로부터 선택된다.

방법 III은 일반식 SiO_x (여기서 $1 \leq x < 1.6$)을 갖는 산화규소의 분말을 500 내지 1,200℃, 바람직하게는 500 내지 1,000℃, 보다 바람직하게는 500 내지 900℃의 온도에서 유기물 가스 및/또는 증기와 사전에 화학증착을 시키는 단계와 결과된 생성물을 비활성 가스 분위기에서 900 내지 1,400℃, 바람직하게는 1,000 내지 1,400℃, 보다 바람직하게는 1,100 내지 1,300℃에서 열처리하여 불균화 반응을시키는 단계를 수반한다.

여기서 사용된 산화규소(분말 또는 입자)는 이산화규소와 금속 규소의 혼합물을 가열하여 일산화규소 가스를 생성하고 일산화규소 가스를 냉각시켜 침전시킴으로써 얻어지는 무정형 산화규소를 포함하는 것을 의도한다. 여기서 사용된 산화규소 분말은 일반식: SiO_x 로 표시되고, 여기서 $1 \leq x < 1.6$, 바람직하게는 $1.0 \leq x \leq 1.3$, 더 바람직하게는 $1.0 \leq x \leq 1.2$ 이고, 적어도 0.01 μm , 더 바람직하게는 적어도 0.1 μm , 더욱더 바람직하게는 0.5 μm 이고, 바람직하게는 30 μm 까지, 더 바람직하게는 20 μm 까지의 평균 입도, 그리고 바람직하게는 적어도 0.1 m^2/g , 더 바람직하게는 0.2 m^2/g 이고 바람직하게는 30 m^2/g 까지, 더 바람직하게는 20 m^2/g 까지의 BET 비표면적을 갖는 입자의 형태를 취한다. 원료 산화규소 분말의 평균 입도 및 표면적이 상기 범위의 밖에 있다면, 원하는 평균 입도와 표면적을 갖는 도전성 규소 복합체 분말이 얻어질 수 없다. x 가 1.0보다 작은 SiO_x 분말의 제조는 어렵다. x 가 1.6과 같거나 그보다 큰 SiO_x 분말은 CVD 처리를 할 때, 결과된 도전성 규소 복합체 분말이 큰 비율의 비활성 SiO_2 를 함유하고, 이것은 리튬이온 2차 전지에 조립했을 때 낮은 충/방전 용량을 가져올 수 있다.

방법 I 또는 II는 800 내지 1,400℃, 바람직하게는 900 내지 1,400℃에서, 더 바람직하게는 1,000 내지 1,400℃의 온도에서 화학증착 처리를 수반한다(이 처리는 또한 열 CVD처리라고도 한다). 만일 열 처리 온도가 800℃보다 아래이면, 탄소 복합체에의 도전성 탄소 피막의 융합이 불충분하다. 만일 온도가 1,400℃보다 높으면, 이산화규소부의 구조화가 촉진되어 리튬 이온의 왕래를 방해할 정도가 되고, 리튬 이온 2차 전지로서의 기능을 저하시킬 수도 있다.

방법 I 또는 III은 산화규소의 불균화 반응을 수반한다. 900℃미만의 열처리 온도는 불균화 반응이 전혀 일어나지 않거나 규소의 미소한 셀 또는 미세결정의 형성이 시간소모하게 하기 때문에 비효율적일 수 있다. 만일 온도가 1,400℃보다 높으면 이산화규소부의 구조화가 촉진되어 리튬이온의 왕래를 방해할 정도가 되고 리튬이온 2차 전지로서의 기능을 저하시킬 수도 있다.

방법 III에서, CVD처리에 이어서 900 내지 1,400℃, 바람직하게는 1,000 내지 1,400℃에서 산화규소의 불균화 반응을 시킨다. 800℃미만의 범위의 화학증착(CVD) 처리온도라도 허용되는데 정렬 또는 결정화 탄소원자를 갖는 도전성 탄소 피막이 규소 복합체 입자의 표면에 융합된 생성물이 궁극적으로 얻어지기 때문이다.

상기로부터 이해되는 바와 같이, 탄소 막은 바람직하게는 열 CVD(즉, 800℃이상에서의 화학증착)를 실행함으로써 형성되고, 열 CVD의 시간은 탄소 빌드업의 함수로서 적당히 결정된다. 처리의 동안에 입자들은 때때로 함께 응집할 수도 있고 그렇다면 응집물은 불 밀등에서 붕괴시킨다. 필요하다면, 열 CVD를 다시 마찬가지로 행한다.

방법 I에서, 일반식 SiO_x (여기서 $1 \leq x < 1.6$)을 갖는 산화규소의 분말을 원료물질로 사용할 때, 화학증착과 동시에 불균화 반응을 수행하여 결정구조를 갖는 규소가 이산화규소에 미세하게 분산되도록 하는 것이 중요하다. 이 구체예에서, 화학증착과 불균화 반응을 진행하기 위한 처리온도 및 시간, 유기물 가스를 발생시키는 유기 재료의 유형, 및 유기물 가스의 농도는 적당히 선택되어야 한다. 열처리 시간(CVD/불균화 반응 시간)은 보통 0.5 내지 12 시간, 바람직하게는 1 내지 8시간, 더 바람직하게는 2 내지 6시간이나 열처리 시간은 또한 열처리 온도(CVD/불균화 반응 시간)에도 관련된다. 예를 들면, 열처리는 바람직하게는 처리온도가 1,000℃일 때 적어도 5시간동안 행해진다.

방법 II에서, 열처리를 유기물 가스 및/또는 증기 함유 분위기에서 수행할 때, 열처리 처리 시간(CVD 처리 시간)은 보통 0.5 내지 12 시간, 바람직하게는 1 내지 6시간일 수 있다. 산화규소 SiO_x 를 사전에 불균화 반응시킬 때, 열처리 시간(불균화 반응 시간)은 보통 0.5 내지 6시간, 바람직하게는 0.5 내지 3시간이다.

방법 III에서, 산화규소 SiO_x 를 사전에 화학증착 처리시킬 때, 처리시간 (CVD 처리 시간)은 보통 0.5 내지 12 시간, 바람직하게는 1 내지 6시간일 수 있다. 비활성 분위기에서 열처리의 시간(불균화 반응 시간)은 보통 0.5 내지 6시간, 바람직하게는 0.5 내지 3시간이다.

본 발명의 실시에서, 유기물 가스를 발생시키는 유기물질은 특히 비산화성 분위기에서 열처리 온도에서 열분해를 통하여 탄소(후연)를 생성할 수 있는 이들 재료로부터 선택된다. 예로는 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 프로판, 부탄, 부텐, 펜탄, 이소부탄, 및 헥산과 같은 지방족 및 지환족 탄화수소를 단독으로 또는 어떤 혼합물로, 그리고 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 스티렌, 에틸벤젠, 디페닐메탄, 나프탈렌, 페놀, 크레졸, 니트로벤젠, 클로로벤젠, 인덴, 쿠마론, 피리딘, 안트라센, 및 페난트렌과 같은 1환 내지 3환 방향족 탄화수소를 단독으로 또는 어떤 혼합물로 될 수 있다. 또한, 나프타 분

해 타르유 뿐만 아니라 타르 중류 단계로부터 얻어진 가스 경유, 크레오소트 유 및 안트라센 유가 유용하다.

열 CVD (열 화학증착) 및/또는 불균화 반응 처리를 위해, 가열 기구를 갖는 어떤 원하는 반응장치도 비산화성 분위기에서 사용될 수 있다. 구체적인 목적에 따라, 연속식 또는 배치식 처리를 할 수 있는 반응장치가, 예를 들면, 유동층 반응로, 회전로, 수직 이동층 반응로, 터널로, 배치로 및 로터리 킬른으로부터 선택될 수 있다. 여기서 사용된 처리가스는 전술한 유기물 가스 단독이나 Ar, He, H₂ 또는 N₂ 와 같은 비산화성 가스와의 혼합물로 될 수 있다.

그중에서도, 회전로, 로터리 킬른 또는 노 실린더가 수평축에 대해 회전하는 구조의 유사한 반응 장치가 바람직한데, 그 이유는 산화규소 입자들을 텀블링하면서 CVD처리를 시킬 수가 있어 산화규소 입자들이 서로 응집을 일으키는 일이 없이 일관된 생산이 가능하기 때문이다. 노 실린더는 바람직하게는 0.5 내지 30rpm, 더 바람직하게는 1 내지 10 rpm에서 회전된다. 회전 구조의 어떤 원하는 반응 장치도 그것이 분위기를 유지할 수 있는 노 실린더, 노 실린더를 회전시키는 회전 기구, 그리고 노 실린더를 원하는 온도에서 가열 및 유지시키는 가열장치를 갖는 한 사용될 수 있다. 구체적인 목적에 따라, 반응장치는 재료 이송 기구(예를 들면, 피더)와 생성물 회수 기구(예를 들면, 호퍼)를 갖출 수도 있다. 노 실린더는 경사를 이루거나, 장입물의 체류시간을 제어할 수 있는 배플을 갖출 수도 있다. 노 실린더의 재료는 중요하지 않다. 처리 조건 및 목적에 따라, 어떤 원하는 재료라도 예를 들어서, 탄화규소, 알루미늄, 몰라이트 및 질화규소와 같은 세라믹, 몰리브덴 및 텅스텐과 같은 고용점 금속, 스테인레스 강 및 석영중에서 선택될 수 있다.

유동 가스의 선속 u (m/sec)은 그것의 유동화 개시 속도(minimum fluidization velocity) u_{mf} 와의 그것의 비가 $1.5 \leq u/u_{mf} \leq 5$ 의 범위가 되도록 선택될 때, 보다 효율적으로 도전성 피막이 형성된다. $u/u_{mf} < 1.5$ 로는, 유동화가 불충분하게 되고, 도전성 피막에 고르지 않은 상태가 생기는 경우가 있다. 역으로 $u/u_{mf} > 5$ 로는, 입자끼리의 2차 응집이 발생하고, 균일한 도전성 피막을 형성하지 못하는 경우가 있다. 유동화 개시 속도 u_{mf} 는, 입자의 크기, 처리 온도, 처리 분위기 등에 의존하는 것이 주목된다. 유동화 개시 속도 u_{mf} 는 유동화 가스의 선형 속도를 분말 층으로 점차 증가시키는 시험에서 분체를 가로지르는 압력 손실이 W/A (여기서 W 는 분체의 중량이고 A 는 유동층의 단면적이다.) 일 때의 유동화 가스의 선속으로서 정의된다. 유동화 개시 속도 u_{mf} 는 통상 0.1 내지 30cm/sec, 바람직하게는 0.5 내지 10cm/sec 이다. 이러한 유동화 개시 속도 u_{mf} 를 달성하기 위해서는 분말은 보통 0.5 내지 100 μ m, 바람직하게는 5 내지 50 μ m의 입도를 갖는다. 입도가 0.5 μ m보다 작으면 2차 응집의 위험이 있고, 개개의 입자의 표면을 효과적으로 처리하는 것이 가능하지 않은 경우가 있다.

본 발명에 따르면, 도전성 규소 복합체 분말은 이것을 음극재료로서, 구체적으로 고 용량 및 개선된 사이클 성능을 갖는 비수 전해질 2차 전지, 특히 리튬 이온 2차 전지를 제조하기 위한 음극 활성물질로서 사용될 수 있다.

이와 같이 제조된 리튬 이온 2차 전지는 음극 활성물질로서 도전성 산화규소 분말을 사용하는 것을 특징으로 하고, 양극, 음극, 전해질, 및 세퍼레이터의 재료 및 전지 형상들은 한정되지 않는다. 예를 들면, 여기서 사용되는 양극 활성 물질로서는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, V₂O₅, MnO₂, TiS₂, MoS₂ 등의 천연 금속의 산화물 및 칼코젠 화합물들이 사용된다. 여기서 사용되는 전해질은 예를 들면, 비수 용액 형태의 과염소산리튬과 같은 리튬염이 될 수 있다. 비수 용매의 예들은 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메톡시에탄, γ -부티로락톤 및 2-메틸테트라히드로푸란의 단독 또는 혼합물을 포함한다. 다른 여러가지 비수계 전해질이나 고체 전해질도 또한 사용될 수 있다.

본 발명의 도전성 규소 복합체 분말을 사용하여 음극을 제작한 경우, 분말에 흑연과 같은 도전제를 첨가할 수도 있다. 여기서 사용되는 도전제의 유형은 특별히 한정되지 않고, 전지에서 분해나 변질을 일으키지 않는 전자 전도성의 재료이면 된다. 예가 되는 도전제는 Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn 및 Si와 같은 금속 분말이나 금속 섬유, 천연 흑연, 인조 흑연, 각종의 코크스 분말, 메소-상 탄소, 기상 성장 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유, PAN계 탄소 섬유 및 각종의 수지를 소성시켜서 얻은 흑연을 포함한다.

도전성 산화규소 분말을 도전제와 혼합할 때, 도전제의 양은 혼합물의 1 내지 60 중량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 20 내지 50 중량%가 더욱 더 바람직하다. 1 중량%미만의 도전제를 갖는 혼합물은 충/방전시 팽창 및 수축에 견디지 못하게 될 수가 있고, 60 중량%를 초과하는 도전제를 갖는 혼합물은 감소된 충/방전 용량을 가질 수도 있다. 또한, 혼합물은 바람직하게는 25 내지 90 중량%, 특히 30 내지 50 중량%의 총 탄소 함유량(즉, 도전성 규소 복합체 분말에 피복 또는 증착된 탄소의 양과 도전제중의 탄소의 양의 총량)이 바람직하다. 25 중량%미만의 총 탄소 함유량을 갖는 혼합물은 충/방전시 팽창 및 수축에 견디지 못할 수가 있고, 90 중량%를 초과하는 탄소를 갖는 혼합물은 감소된 충/방전 용량을 가질 수도 있다.

실시예

본 발명의 실시예를 이하에 예시로서 주어지며, 제한을 의도하지 않는다. 실시예에서, %는 중량퍼센트이고, g는 그램이며, TEM은 투과전자현미경이다.

실시예 1

본 발명에 따르는 도전성 규소 복합체의 구조를 증명하기 위해, 원료물질로서 산화규소(SiO_x)로부터 유도된 한가지 예가 되는 도전성 규소 복합체를 참고한다.

산화규소(SiO_x , $x=1.02$)를 분산매질로서 핵산을 사용하여 볼 밀에서 분쇄하였다. 이와 같이 얻은 산화규소 분말을 로터리 킬른 형 반응로에 넣고 산화규소의 불균화 반응과 열 CVD를 평균 체류 시간 약 2시간 동안 $1,150^\circ\text{C}$ 에서 메탄-아르곤 가스 혼합물의 흐름에서 동시에 수행하였다. 이와 같이 얻은 분말을 고체상태 NMR, x-선 회절법, TEM 전자현미경사진 및 라만 분광학(여기광 532nm)에 의해 분석 하였고 결과를 각각 도 1 내지 도 4에 나타내었다. 원료물질로서 산화규소와 최종 생성물로서 도전성 규소 복합체에 대한 고체상태 ^{29}Si -NMR 분석의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 리튬이온 2차 전지 음극 활성물질로서 또한 성능이 우수한 도전성 규소 복합체의 곡선에서, 규소 조립체에 대응하는 피크는 -84ppm 근처에서 나타나며, 이것은 구조가 이산화규소 및 규소가 전적으로 랜덤하게 분포되어 있는 원료 물질로서의 산화규소의 구조와 다름을 가리킨다. 산화규소의 패턴과 달리, 도전성 규소 복합체의 Cu-K α 선에 의한 x-선 회절 패턴은 $2\theta=28.4^\circ$ 근처의 Si(111)에 기인하는 회절선을 함유한다. 이산화규소에 분산된 규소 결정은 Scherrer 법에 의한 회절의 반폭으로부터 구한 바 11nm의 크기를 갖는다. 이것은 또한 규소(Si)의 미세 결정이 이산화규소(SiO_2)에 분산되어 있는 복합체가 적당함을 증명한다. 또한, 그것은 탄소 원자들이 입자표면에 따르는 박층 배치에 있는 입자의 부분에 인접한 표면의 TEM 전자현미경사진으로부터 확인된다. 흑연 구조는 또한 라만 스펙트럼 으로부터 확인된다(도 4). 이 구조 때문에, 분말은 높은 도전율을 갖는다. 더욱이, 탄소의 기관에의 용착은 탄소층의 내측에서 관찰된다. 이것은 입자의 파괴를 억제하고 리튬이온의 흡장 및 방출에 의한 도전율의 감소를 억제하고 사이클 성능의 개선으로 연결되고 있다.

더 구체적으로는, 도 1은 원료물질로서의 산화규소 분말을 그로부터 열 CVD(메탄가스)에 의해 얻은 도전성 규소 복합체를 비교하는 고체 상태 ^{29}Si -NMR 차트이다. 산화규소의 차트는 -72ppm을 중심으로 한 0가 규소에 기인하는 넓은 피크와 -114ppm을 중심으로 한 4가 규소(이산화규소)에 기인하는 넓은 피크를 함유한다. 반대로, 도전성 규소 복합체의 차트는 -84ppm 근처의 피크를 함유하는데 이것은 0가 규소가 모여 규소-대-규소 결합을 형성함을 가리킨다.

도 2는 원료물질로서의 산화규소 분말을 그로부터 열 CVD(메탄가스)에 의해 얻은 도전성 규소 복합체를 비교하는 x-선 회절 (Cu-K α) 차트이다. 산화규소의 차트는 단지 균일한 무정형 상태를 나타내는 $2\theta=24^\circ$ 근처의 넓은 피크만을 함유한다. 반대로, 도전성 규소 복합체의 차트는 결정성 규소 (다이아몬드 구조)의 Si(111)에 기인하는 $2\theta=28.4^\circ$ 근처의 피크를 함유한다. 이산화규소에 분산된 규소 결정은 Scherrer 법에 의한 피크의 반폭으로부터 구한 바 약 11nm의 크기를 갖는다.

도 3a 및 3b는 도전성 규소 복합체 입자 및 그것의 표면 부분의 TEM 전자현미경사진이다. 최외각에서, 탄소 원자는 박층배치로 정렬되어 있음을 알 수 있다. 도 4는 도전성 규소 복합체의 라만 스펙트럼이다. 1580cm^{-1} 근처의 피크는 탄소의 일부 또는 전부가 흑연구조인 것을 가리킨다. 1330cm^{-1} 근처의 피크는 결정성이 촉진됨에 따라 낮아진다.

별도로, 산화규소 (SiO_x , $x=1.02$)의 덩어리를 수직 반응로에 넣고 아르곤 기류하에서 $1,200^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 50 부피% 메탄 및 아르곤의 가스 혼합물을 흘리면서 그 온도에서 2시간 동안 가열함으로써 열 CVD를 수행하였다. 이와 같이 얻은 도전성 규소 복합체를 FIB 가공하여 박편화한다. 도 5는 이 박편의 TEM 전자현미경사진이고, 규소가 미세 결정으로서 분산되어 있음을 가리킨다, 사진에서 검거나 회계 보이는 규칙적인 형상의 이들 입자들은 규소 미세 결정이다. 그것들은 전자 투과가 결정의 방향에 따라 다르기 때문에 회거나 검게 보인다. 일부 검게 보이는 입자들은 쌍 결정이다.

실시예 2

산화규소 (SiO_x , $x=1.02$)는 분산매질로서 핵산을 사용하여 볼 밀에서 분쇄하였다. 이와 같이 얻은 현탁액을 여과하고 질소분위기에서 용매를 제거함으로써 약 $0.8\mu\text{m}$ 의 평균입도를 갖는 분말이 얻어졌다. 산화규소 분말을 로터리 킬른 반응로에 넣고 약 2시간의 평균체류시간동안 $1,150^\circ\text{C}$ 에서 메탄-아르곤 가스 혼합물의 흐름에서 산화규소의 불균화 반응과 열 CVD를 동시에 수행하였다. 이와같이 얻은 생성물은 16.5%의 탄소 함유량을 가졌고 활성 규소 또는 0가 규소의 양은 수산화칼륨 용액과의 반응시 발생된 수소소의 양으로부터 구한 바 26.7%이었다. x-선 회절법 (Cu-K α)에 의해 분석시, 이산화규소에 분산된 규소 결정은 Si(111)에 기인하는 $2\theta=28.4^\circ$ 에서 회절선의 반폭으로부터 Scherrer 법에 의해 구한 바 약 11nm의 크기를 가졌다. 열 CVD의 후에 도전성 규소 복합체는 자동화된 유발에서 해쇄시켰고 약 $2.8\mu\text{m}$ 의 평균입도를 갖는 분말이 얻어졌다. 이 분말을 다음의 평가 방법에 의하여 전기분해 평가를 하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

전지 평가

리튬이온 2차 전지의 음극 활성물질로서의 도전성 규소 복합체의 평가를 모 든 실시예 및 비교예에 공통적인 다음의

과정에 의하여 수행하였다. 음극 활성 물질 혼합물은 위에서 얻은 도전성 규소 복합체에 인조 흑연 (평균 입경 $D_{50} = 5\mu\text{m}$)을 가하여 40%의 총 탄소 함유량(인조흑연의 탄소 더하기 도전성 규소 복합체에 증착된 탄소)을 얻도록 함으로써 얻었다. 혼합물에 폴리 플루오르화 비닐리덴을 결합된 혼합물의 10%의 양으로 첨가하였다. 다음에 N-메틸피롤리돈을 거기에 첨가하여 슬러리를 형성시켰다. 슬러리를 $20\mu\text{m}$ 게이지의 구리박에 코팅하고 120°C 에서 1시간동안 건조시켰다. 롤러 프레스를 사용하여, 피복된 박을 가압성형하여 전극 시트로 하고 이것의 2cm^2 디스크를 편칭하여 음극으로 하였다.

음극의 충/방전 성능을 평가하기 위해, 반대 극으로서 리튬박을 사용하여 평가용 리튬이온 2차 전지를 제작하였다. 사용된 전해질 용액은 6 플루오르화 인 리튬을 에틸렌 카보네이트와 1,2-디메톡시 에탄의 1/1 (체적비)혼합액에 1 몰/L의 농도로 용해한 비수 전해질 용액이었다. 사용된 세퍼레이터는 두께 $30\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌제 미다공질 필름이었다.

이와 같이 제작한 리튬 이온 2차 전지는 하룻밤 실온으로 방치하였다. 2차 전지 충/방전 시험장치 (Nagano K.K.)를 사용하여 전지에 대해 충/방전 시험을 행하였다. 테스트 셀의 전압이 0 V에 이를 때까지 3mA의 정 전류로 충전을 하고, 0 V에 이른 후에는, 셀 전압을 0 V에서 유지되도록 전류를 감소시키고, 전류치가 $100\mu\text{A}$ 를 밑돌았던 시점에서 충전을 종료하였다. 방전은 3mA의 정 전류로 행하고, 셀 전압이 2.0V를 상회한 시점에서 방전을 종료하고, 방전 용량을 구하였다.

상기 조작을 반복함으로써, 리튬 이온 2차 전지의 충/방전 시험을 30 사이클 및 50 사이클 수행하였다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

실시예 3

블록 또는 박편 형태의 산화규소를 $1,300^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 비활성 가스 (아르곤) 분위기에서 가열하여 규소와 이산화규소의 불균화 반응을 실행하였다. x-선 회절법 (Cu-K α)에 의해 분석시, 생성물내의 규소 결정은 Si(111)에 기인하는 $2\theta = 28.4^\circ$ 에서 회절선의 반쪽으로부터 Scherrer 법에 의해 구한 바 약 55nm 의 크기를 가졌다. 다음에 열 처리된 규소-이산화규소 복합체를 분산 매질로서 헥산을 사용하는 볼 밀에서 분쇄하였다. 이와 같이 얻은 현탁액을 여과하고 질소 분위기에서 용매를 제거함으로써 약 $0.8\mu\text{m}$ 의 평균입도를 갖는 분말이 얻어졌다. 규소 복합체 분말을 수직 관형 반응로(내경 $\sim 50\text{mm}$)에 넣고 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 3시간동안 메탄-아르곤 가스 혼합물의 흐름에서 열 CVD를 수행하였다. 이와 같이 얻은 도전성 규소 복합체 분말을 자동화된 유발에서 해쇄시켰다. 이와 같이 얻은 도전성 규소 복합체 분말은 11.3%의 탄소 함유량, 28.1%의 활성 규소 함유량, 및 $8.6\mu\text{m}$ 의 평균입도를 가졌다. 이산화규소에 분산된 규소 결정은 Scherrer 법에 의해 구한 바 약 60nm 의 크기를 가졌다.

이 도전성 규소 복합체 분말을 실시예 2에서와 같이 리튬이온 2차 전지용 음극 활성 물질로서 평가하였다. 결과를 또한 표 1에 나타낸다.

실시예 4

실시예 2에서 사용된 산화규소 분말을 수직 관형 반응로(내경 $\sim 50\text{mm}$)에 넣고 800°C 에서 1시간동안 아세틸렌-아르곤 가스 혼합물의 흐름에서 열 CVD를 수행하였다. 다음에 분말을 로터리 킬른에 넣고 약 1시간의 평균체류시간동안 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 비활성 기류에서 열처리를 수행하여 불균화 반응을 시켰다. 이와같이 얻은 도전성 규소 복합체 분말은 17.5%의 탄소 함유량을 가졌고, 활성 규소 함유량이 25.4%이고 $3.1\mu\text{m}$ 의 평균입도를 가졌다. 이산화규소에 분산된 규소 결정은 x-선 회절법과 Scherrer 법에 의해 구한 바 약 20nm 의 크기를 가졌다.

상기한 물리적 성질을 갖는 도전성 규소 복합체 분말을 실시예 2에서와 같이 리튬이온 2차 전지용 음극 활성 물질로서 평가하였다. 결과를 또한 표 1에 나타낸다.

실시예 5

공업용 등급의 금속 규소 분말(Sirgrain Powder, $10\mu\text{m}$, Elkem사 제)을 Wiley A Bachofen AG사 제 볼 밀 DYNO-M ILL Type KDL-Pilot A에서 0.1mm의 지르코니아 비드를 사용하고 헥산을 분산 매질로 하여 분쇄하였다. 이와 같이 얻어진 규소 미세분말 (평균 입도 $\sim 90\text{nm}$) 100g을 흙드 실리카(Aerosil 200, Nippon Aerosil Co., Ltd.제) 200g과 혼합하고 물을 가하여 페이스트로 하였다. 페이스트를 150°C 에서 건조시키고 이것을 질소 분위기에서 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소성시켰다. 냉각 후, 소결품을 헥산을 분산매질로 사용하여 $8\mu\text{m}$ 의 평균 입도에 달할 때까지 볼 밀에서 분쇄하였다. 이와 같이 얻은 규소-이산화규소 복합체 분말을 로터리 킬른 반응로에 넣고 약 2시간의 평균체류시간동안 $1,150^\circ\text{C}$ 에서 메탄-아르곤 가스 혼합물의 흐름에서 열 CVD를 수행하였다. 이와같이 얻은 생성물은 18.5%의 탄소 함유량을 가졌고 활성 규소 또는 0가 규소의 양은 수산화칼륨 용액과의 반응시 발생된 수소의 양으로부터 구한 바 29.7%이었다. 열 CVD의 후에 도전성 규소 복합체를 자동화된 유발에서 해쇄시켰고 약 $9.2\mu\text{m}$ 의 평균입도를 갖는 분말이

얻어졌다.

이 규소 복합체를 실시예 2에서와 같이 리튬이온 2차 전지용 음극 활성물질로서 평가하였다. 결과를 또한 표 1에 나타낸다.

비교예 1

실시예 3에서 얻은 산화규소의 규소 및 이산화규소로의 불균화 생성물이었던 분말(규소-이산화규소 복합체)에 있어서 열 CVD 처리를 행하지 않고 실시예 2에서와 같이 리튬이온 2차 전지용 음극 활성 물질로서 평가하였다. 결과를 또한 표 1에 나타낸다.

비교예 2

실시예 2에서 얻은 산화규소 분말을 원료 물질로서 수직 관형 반응로(내경 -50mm)에 넣고 800℃에서 1시간동안 아세틸렌-아르곤 가스 혼합물의 흐름에서 열 CVD를 수행하였다. 산화규소의 탄소 CVD 처리된 분말은 18.5%의 탄소 함유량, 25.4%의 활성 규소 함유량, 및 2.1 μ m의 평균입도를 가졌다. x-선 회절 분석시, 패턴은 산화규소 또는 원료물질과 같았고, 불균화 반응이 일어나지 않았음을 가리킨다. 상기 물리적 성질을 갖는 규소 복합체를 실시예 2에서와 같이 리튬이온 2차 전지용 음극 재료로서 평가하였다. 결과를 또한 표 1에 나타낸다. 이 생성물은 x-선 회절 분석에 의해 탄소가 피복된 무정형 산화규소(SiO_x)인 것이 확인되었고 사이클 성능과 초기 효율이 모두 불량하였다.

비교예 3

실시예 5에서와 같이 도전성 규소 복합체를 제조하되, 약 90nm의 평균 입도를 갖는 금속규소 분말의 대신에 1 μ m의 평균 입도를 갖는 금속 규소 분말을 사용하였다. 분석시, 규소-이산화규소 복합체의 탄소 CVD 처리된 분말은 17.8%의 탄소 함유량, 28.5%의 활성 규소 함유량, 및 9.5 μ m의 평균입도를 가졌다. 상기한 조성을 갖는 탄소 피복된 규소-이산화규소 복합체를 실시예 2에서와 같이 리튬이온 2차 전지용 음극 활성 물질로서 평가하였다. 결과를 또한 표 1에 나타낸다.

비교예 4

실시예 5에서 얻은 약 90nm의 평균 입도를 갖는 규소 미세 분말과 8.0 μ m의 평균 입도를 갖는 구형 실리카를 약 1:2의 중량비로 단순히 혼합하였다. 혼합물을 실시예 2에서와 같은 조건하에 CVD처리하여 14.0%의 탄소 함유량, 34.0%의 활성 규소 함유량을 갖는 복합체를 얻었다. 이 복합체를 실시예 2에서와 같이 리튬이온 2차 전지용 음극 활성 물질로서 평가하였다. 사이클 성능은 대단히 낮았다.

[표 1]

	실시예				비교예			
	2	3	4	5	1	2	3	4
활성 규소 함유량(wt%)	26.7	28.1	25.4	29.7	24.9	25.4	28.5	34.0
증착 탄소량(wt%)	16.5	11.3	17.5	18.5	n11	18.5	17.8	14.0
첫회 충전 용량(mAh/g)	1060	986	918	1043	955	1021	1200	1172
첫회 방전 용량(mAh/g)	756	700	656	743	630	730	800	738
30사이클후의 용량 유지율(%)	99	95	95	82	45	78	21	UM
50사이클후의 용량 유지율(%)	98	90	89	70	5	55	3	UM

UM: 측정불가

비교예 5

실시예 5에서 사용한 흙드 실리카(Aerosil 200, Nippon Aerosil Co., Ltd.제) 200g을 로터리 킬른 형 반응로에 넣고 1,150℃에서 2시간의 평균체류시간동안 메탄-아르곤 가스 혼합물의 흐름에서 열 CVD를 행하였다. CVD 처리된 생성물은 12%의 탄소 함유량, 0%의 활성 규소 함유량 및 3.6 μ m의 평균입도를 갖는 흑색 분말이었다.

CVD처리된 분말을 실시예 2에서와 같이 리튬이온 2차 전지용 음극 활성 물질로서 평가하였다. 결과를 또한 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	CVD 처리된 SiO ₂
활성 규소 함유량(wt%)	0
증착 탄소량(wt%)	12.0
첫회 충전 용량(mAh/g)	160
첫회 방전 용량(mAh/g)	135
30사이클후의 용량 유지율(%)	97.0
50사이클후의 용량 유지율(%)	95.6

얻어진 충/방전 용량은 단지 가해진 흑연 도전제와 증착된 탄소의 기여에 해당하며, SiO₂는 실질적으로 비활성 물질이었다.

비교할 목적으로, 기준 전지를 실시예 2에서와 같이 제조하되 단지 흑연을 음극활성 물질로서 사용하였다. 이 전지는 400mAh/g의 첫회 충전 용량과 340mAh/g의 첫회 방전 용량을 나타내었다. 상기 시험에서, 음극 혼합물은 40중량%의 충 탄소 함유량을 가졌고 비교예 5의 첫회 충/방전 용량은 흑연만을 사용하는 기준 전지의 첫회 충/방전 용량의 40%에 해당한다. 다음에 비교예 5에서, CVD에 의해 피복 또는 증착된 탄소와 가해진 흑연만이 충/방전 작동을 수행한다는 것이 명백하다.

실시예 6

도전성 규소 복합체 분말을 도 6에 나타낸 바와 같은 배치식 유동층 반응로 장치를 사용하여 제조하였다.

도 6의 장치는 유동층 반응로(1)를 포함하며 그것은 가스분산판(4)을 가지며 그 위에 유동층(2)이 형성되어 있고, 반응로를 둘러싸는 히터(3), 그리고 가스 혼합기(9)를 갖는 가스 도입관(10)을 포함한다. 유기물 가스 또는 증기 및 비활성 가스는 도입관(7 및 8)로부터 도입되고, 유량계(6)에 의하여 유량이 측정되고, 가스 혼합기(9)에서 혼합되고 이로부터 가스 혼합물이 도입관(10)을 통해 반응로(1)에 이송되고, 가스 분산판(4)에서 다수의 분출공을 통해 반응실로 분출된다. 반응실내에 투입된 산화규소 분말로, 가스 분출은 이산화규소 분말의 유동층(2)을 형성한다. 반응로(1)는 가스 배출관(11)과 차압계(12)를 갖추고 있다.

1.0 μ m의 평균입도와 6m²/g의 BET 비표면적을 갖는 산화규소 분말 SiO_x (x=1.05)을 유동층 반응로의 유동층 챔버(내경 80mm)에 투입하였다. Ar가스를 유량계(6)를 통하여 2.0NL/min의 속도로 유입시키면서, 히터(3)를 작동시켜 300℃/시간의 승온 속도로 1,100℃의 온도까지 챔버를 가열하고 챔버를 그 온도에서 유지시켰다. 1,100℃에 도달 후, CH₄ 가스를 1.0NL/min의 속도로 추가 유입하고, 이때 CVD처리를 3시간동안 수행하였다. 운전 종료후, 반응로를 온도강하시키고, 흑색 분말을 회수하였다. 흑색 분말을 자동화된 유발에 의해 1시간동안 해쇄하여 도전성 규소 복합체 분말을 얻었다. 도전성 규소 복합체 분말은 2.5 μ m의 평균 입도, 9m²/g의 BET 비표면적, 25중량%의 탄소부착량, Scherrer법에 의해 측정된 바 30nm의 규소 미세결정 크기, 그리고 수산화칼륨 수용액과의 반응시 발생된 수소의 양으로부터 구한 바 28.0중량%의 활성 또는 0가 규소량을 갖는다.

전지 평가

리튬이온 2차 전지를 실시예 2에서와 같이 제작하였다. 전지는 하룻밤 실온으로 방치하였다. 2차 전지 충/방전 시험 장치(Nagano K.K.)를 사용하여, 전지에 대해 충/방전 시험을 행하였다. 테스트 셀의 전압이 0V에 이를 때까지 1mA의 정 전류로 충전을 하고, 0V에 이른 후에는, 셀 전압을 0V에서 유지되도록 전류를 감소시키고, 전류치가 20 μ A를 밑돌았던 시점에서 충전을 종료하였다. 방전은 1mA의 정 전류로 행하고, 셀 전압이 1.8V를 상회한 시점에서 방전을 종료하고, 방전 용량을 구하였다.

이상의 조작을 반복함으로써, 리튬이온 2차 전지에 대한 충/방전 시험을 50 사이클 수행하였다. 전지는, 첫회 충전 용량은 1,493mAh/cm²이고, 50 사이클 제의 방전 용량은 1470mAh/cm², 50 사이클 후의 용량 유지율은 98.5%이었고, 그것은 개선된 초기 충/방전 효율 및 사이클 성능을 갖는 리튬이온 2차 전지이었다.

실시예 7-9

도전성 규소 복합체 분말을 실시예 6에서와 같이 제조하되 원료 산화규소 분말의 평균 입도와 BET 비표면적 그리고 처리 조건을 표 3에 나타낸 바와 같이 변화시켰다. 표 3은 또한 평균 입도, BET 비표면적, 탄소 부착량, 규소 미세결

정 크기 및 이와 같이 제조된 규소 복합체 분말의 0가 규소 함유량을 보여 준다.

이들 도전성 규소 복합체 분말을 사용하여, 평가용 리튬 이온 2차 전지를 실시예 2에서와 같이 제조하였다. 충/방전 시험을 실시예 6에서와 같이 수행하였다. 평가 결과를 표 4에 나타낸다.

[표 3]

	원료산화규소(SiO _x) 물리적특성			CVD 처리조건	
	평균입도 (μm)	BET 비표면적 (m^2/g)	SiO _x 에서 x값	처리온도 ($^{\circ}\text{C}$)	처리시간 (hr)
실시예 6	1.0	6	1.05	1100	3
실시예 7	10	4	1.02	1100	3
실시예 8	0.5	19	1.15	1100	3
실시예 9	1.0	6	1.05	1300	1
	도전성 규소 복합체 분말				
	평균입도 (μm)	BET 비표면적 (m^2/g)	탄소부착량 (wt%)	미세결정 크기 (nm)	0가 규소 함유량(%)
실시예 6	2.5	9.0	25	30	28
실시예 7	15	3.5	18	120	25
실시예 8	0.8	18.2	35	20	30
실시예 9	3.7	7.0	22	100	26

[표 4]

	첫회 방전 용량 (mAh/cm ²)	50사이클째의 방전용량 (mAh/cm ²)	50사이클째의 용량유지율 (%)
실시예 6	1493	1470	98.5
실시예 7	1600	1490	93.1
실시예 8	1362	1335	98.0
실시예 9	1490	1465	98.3

실시예 10

도 7에 나타낸 것과 같은 회전로를 사용하여 도전성 규소 복합체 분말을 제조하였다.

도 7은 본 발명의 실시예 바람직한 한가지 예가 되는 회전로를 예시한다. 장치는 수평선에 대해 0 내지 10°, 특히 0.1 내지 5°의 각으로 경사진 장입물 또는 산화규소 분말(P)을 수용하는 노 실린더(21)를 포함한다.

노 실린더(21)는 내측에서 피더(22)에 결합되어 있고 외측에서 회수 호퍼(23)에 결합되어 있다. 기울였을 때, 노 실린더(21)는 내측에서 외측으로 기울어진다. 장치는 모터(25)와 협력하여 노 실린더(21)를 회전시키기 위한 기구(24)를 포함한다. 예시한 구체예에서 회전 기구(24)는 모터(25), 모터(25)의 회전축(26)에 부착된 풀리(27), 노 실린더(21)에 부착된 풀리(28), 그리고 그것들 사이에 이행된 벨트(29)를 포함하나, 이것들에 제한되지 않는다. 노 실린더(21)는 롤러(30, 30)에 회전가능하게 지지된다. 다음에 회전 기구(24)는 지정된 속도로 노 실린더(21)를 그 축에 대해 회전하도록 작동한다.

장치에 더 포함되는 것은 유기물 가스 또는 증기 유입관(33), 비활성 가스 유입관(34), 유입관(33 및 34)내의 유량계(31 및 32), 그리고 유입관(33 및 34)이 연결되는 가스 혼합기(35)이다. 가스들은 가스 혼합기(35)에서 혼합되며, 이때 가스 혼합물은 공급관(36)을 통해 이송되어 입구를 통해 노 실린더(21)에 도입된다. 히터(37)는 노 실린더(21)의 외측에 배치된다.

피더(22)에는 2.5 μm 의 평균입도와 10 m^2/g 의 BET 비표면적을 갖는 이산화규소 분말 SiO_x (x=1.05)을 투입하였다. Ar가스를 유량계(32)를 통하여 3.0NL/min의 속도로 유입시키면서, 히터(37)를 작동시켜 300 $^{\circ}\text{C}$ /시간의 승온 속도로 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도까지 노 실린더(21)를 가열하고 실린더를 그 온도에서 유지시켰다. 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 에 도달 후, 노 실린더(21)를 2°의 각으로 기울이고 동시에 모터(5)를 가동하여 실린더를 2rpm으로 회전시켰다. 다음에, CH₄ 가스를 2.0NL/min의 속도로 유량계(31)를 통해 추가 이송하고, 산화규소 분말을 300g/시간의 속도로 노 실린더(21)에 이송하였고 이로써 CVD 처리를 수행하였다. CVD 처리를 10시간 동안 계속하였다. 공정은 어떤 특별한 문제도 일어나지 않고 안

정한 방식으로 진행되었다. 운전 종료후, 총량이 약 4kg으로 흑색 분말이 회수되었다.

흑색 분말을 자동화된 유발에 의해 1시간동안 해쇄하여 도전성 규소 복합체 분말을 얻었다. 도전성 규소 복합체 분말은 $3.2\mu\text{m}$ 의 평균 입도, $9.8\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적, 18중량%의 탄소부착량을 가졌고, 결정성 Si의 피크가 x-선 회절법에서 관찰되었다.

이 분말을 사용하여, 리튬이온 2차 전지를 제작하였다. 충/방전 시험을 실 시예 6에서와 같이 수행하였다. 전지는, 첫 회 충전 용량은 $1,420\text{mA h}/\text{cm}^2$ 이고, 50 사이클 째의 방전 용량은 $1400\text{mA h}/\text{cm}^2$, 50 사이클 후의 용량 유지율은 98.6%이었다. 그것은 개선된 초기 충/방전 효율 및 사이클 성능을 갖는 리튬 이온 2차 전지이었다.

발명의 효과

본 발명의 도전성 규소 복합체는 비수 전해질 2차 전지에서 음극 활성 물질로서 사용할 때 만족스러운 사이클 성능을 제공한다.

일본 특허 출원 No. 2002-1427은 참고로 여기에 포함된다.

일부 바람직한 구체예를 기술하였으나 상기 가르침에 비추어 많은 수정 및 변형이 가해질 수 있다. 그러므로, 본 발명은 첨부 특허 청구의 범위의 범위를 벗어나지 않고 구체적으로 기술되는 것과 달리 실시될 수도 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

규소의 미세결정이 규소 화합물에 분산되어 있는 구조의 입자들이 그 표면에 탄소로 피복되어 있는 것을 특징으로 하는 도전성 규소 복합체.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 규소의 미세결정이 이산화규소에 분산되어 있는 구조의 입자들이 평균 입도가 0.01 내지 $30\mu\text{m}$ 이고, BET 비표면적이 0.5 내지 $20\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 탄소 부착량이 3 내지 70중량%인 것을 특징으로 하는 도전성 규소 복합체.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 미세결정은 1 내지 500nm의 크기를 가지며, 규소 화합물은 이산화규소이고, 입자 표면은 적어도 부분적으로 탄소와 융착되어 있는 것을 특징으로 하는 도전성 규소 복합체.

청구항 4.

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, x-선 회절 분석에 의해서 분석할 때, Si(111)에 기인하는 회절 피크가 관찰되고, 규소 미세결정은 Scherrer 법에 의한 회절 피크의 반폭으로부터 구한 바 1 내지 500nm의 크기를 가지며, 탄소 부착량은 규소 복합체의 5 내지 70중량%인 것을 특징으로 하는 도전성 규소 복합체.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한항에 있어서, 수산화 알칼리 용액과의 반응시 수소 가스를 발생시킬 수 있는 0가의 규소를 1 내지 35 중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 도전성 규소 복합체.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 라만 분광학에서 라만 이동이 1580cm^{-1} 근처의 흑연 구조 고유의 스펙트럼을 제공하는 것을 특징으로 하는 도전성 규소 복합체.

청구항 7.

산화규소를 유기물 가스 및/또는 증기와, 900 내지 $1,400^\circ\text{C}$ 의 온도에서 불균화 반응시키고 동시에 화학증착을 실행하는 단계들을 포함하는 것을 특징으로 하는 제 1항에 따르는 도전성 규소 복합체의 제조 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 일반식: SiO_x (여기서 $1 \leq x < 1.6$)으로 표시되는 산화규소는 0.01 내지 $30\mu\text{m}$ 의 평균 입도, 0.1 내지 $30\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는 입자의 형태인 것을 특징으로 하는 도전성 규소 복합체의 제조 방법.

청구항 9.

800 내지 1,400℃의 온도에서 성분의 유기물 가스 및/또는 증기와 화학증착을 실행하는 단계를 포함하고,

성분은 900 내지 1,400℃의 온도에서 비활성 분위기에서 산화규소를 열처리하여 불균화 반응시킴으로써 얻은 규소 복합체, 규소 미립자를 졸-겔법에 의해 이산화규소로 피복함으로써 얻은 복합체, 규소 미세분말을 미세하게 분할된 실리카 및 물의 도움으로 응집하고 소결함으로써 얻은 복합체, 그리고 규소 및 그것의 부분 산화물 및 질화물을 800 내지 1,400℃의 온도에서 비활성 기류에서 가열함으로써 얻은 생성물중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제 1항에 따르는 도전성 규소 복합체의 제조 방법.

청구항 10.

산화규소를 500 내지 1,200℃의 온도에서 유기물 가스 및/또는 증기로 사전에 화학증착시키고 결과된 생성물을 900 내지 1,400℃에서 비활성 분위기에서 열처리하여 불균화 반응시키는 단계들을 포함하는 것을 특징으로 하는 제 1항에 따르는 도전성 규소 복합체의 제조 방법.

청구항 11.

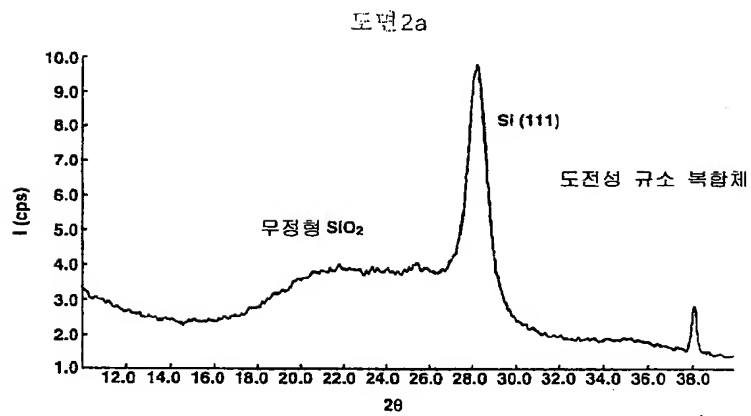
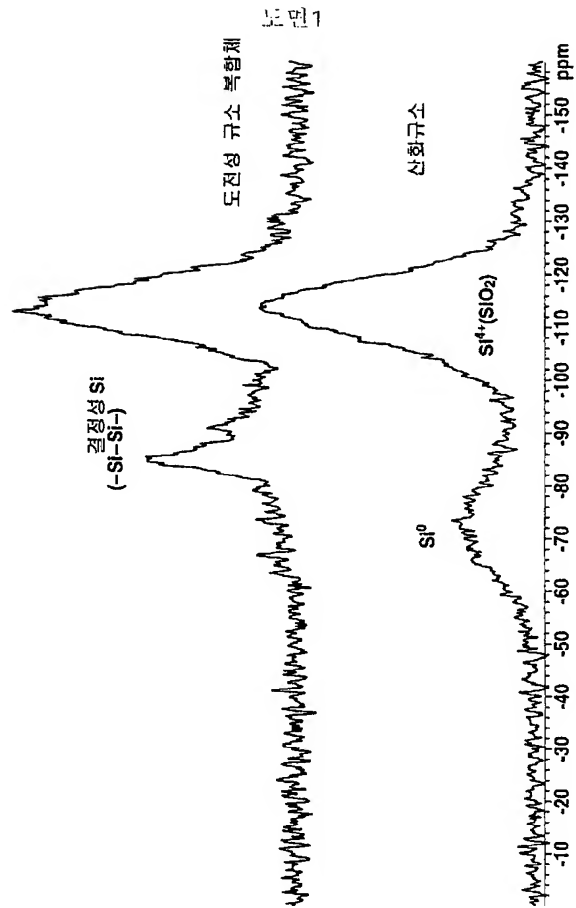
제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한항에 있어서, 방법은 유동층 반응로, 회전로, 수직 이동층 반응로, 터널로, 배치로 및 로터리 킬른으로부터 선택된 반응장치에서 행해지는 것을 특징으로 하는 도전성 규소 복합체의 제조 방법.

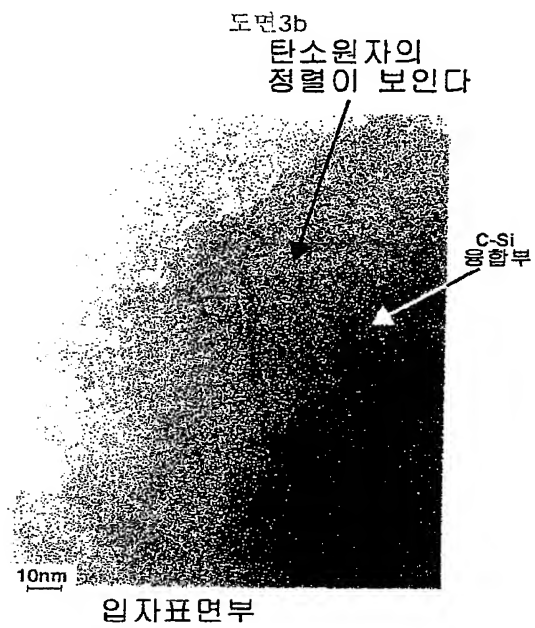
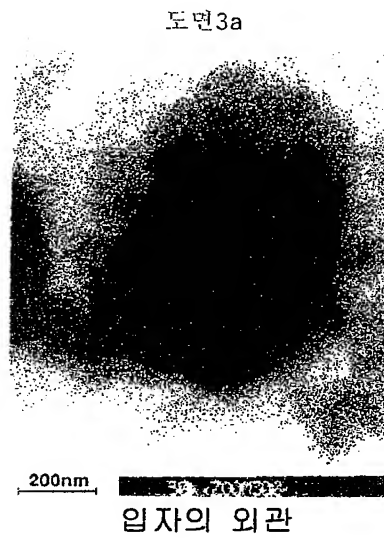
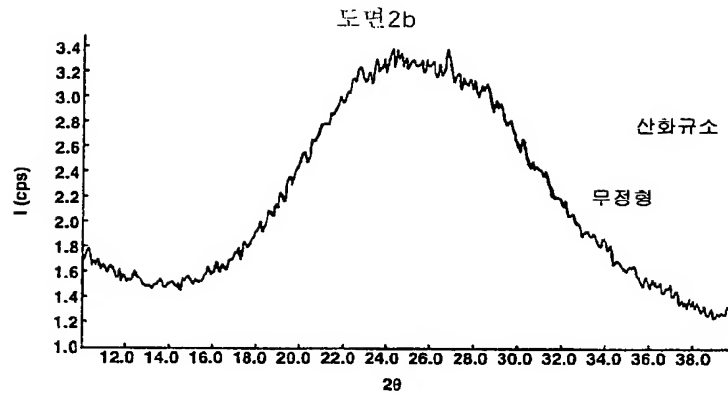
청구항 12.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한항의 도전성 규소 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 비수 전해질 2차 전지용 음극재료.

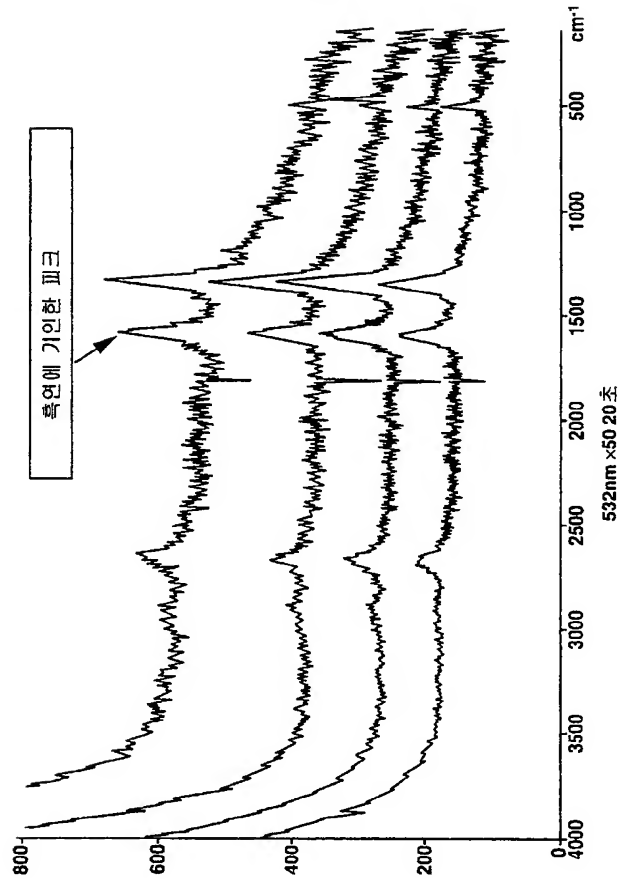
청구항 13.

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한항의 도전성 규소 복합체와 1 내지 60중량%의 도전제의 혼합물을 포함하며, 혼합물은 총 탄소 함유량이 25 내지 90중량%인 비수 전해질 2차 전지용 음극재료.

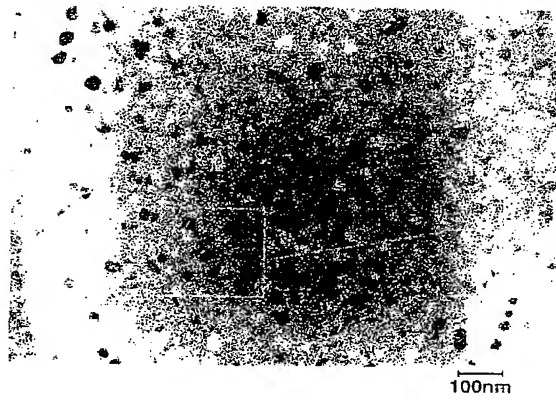




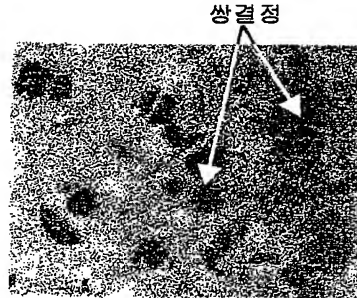
도면4



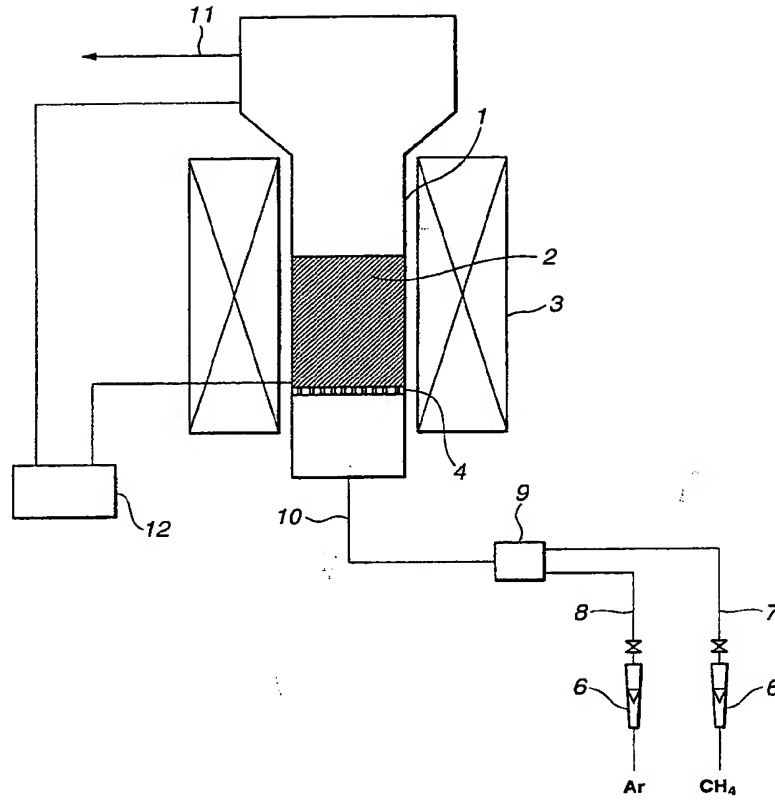
도면5a



도면5b



도면6



도면7

